

31. 3. 2004

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

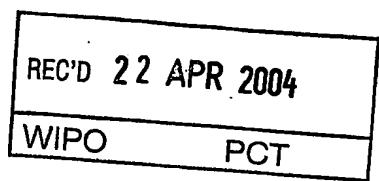
This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 8月29日
Date of Application:

出願番号 特願2003-306348
Application Number:

[ST. 10/C] : [JP2003-306348]

出願人 三光化学工業株式会社
Applicant(s): 柳田 祥三

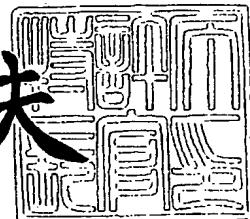


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 3月 5日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 KA99612B
【提出日】 平成15年 8月29日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C315/04
【発明者】
【住所又は居所】 神奈川県高座郡寒川町倉見 571 ソニアハイツ 214号
【氏名】 榎田 宏隆
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県川口市戸塚 4393-1
【氏名】 藤本昌樹
【発明者】
【住所又は居所】 埼玉県富士見市勝瀬 1411 シティヴェールふじみ野二番館 1
301
【氏名】 中村 勝則
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府箕面市小野原東 3-1-23-203
【氏名】 山本 哲士
【発明者】
【住所又は居所】 大阪府豊中市西緑丘 2丁目 2番 6-643
【氏名】 和田 雄二
【発明者】
【住所又は居所】 兵庫県川西市鳶台 2丁目 10-13
【氏名】 柳田 祥三
【特許出願人】
【識別番号】 390036881
【氏名又は名称】 三光化学工業株式会社
【特許出願人】
【識別番号】 597033823
【氏名又は名称】 柳田 祥三
【代理人】
【識別番号】 100102668
【弁理士】
【氏名又は名称】 佐伯 憲生
【電話番号】 03-5205-2521
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 039251
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】特許請求の範囲

【請求項 1】

キレート剤の存在下で4, 4' -ジアリルオキシジフェニルスルホンの転位反応を行うことを特徴とする3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法。

【請求項 2】

転位反応を、キレート剤と酸化防止剤の存在下で行うことを特徴とする請求項 1 に記載の3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法。

【請求項 3】

転位反応を、実質的に酸素が存在しない雰囲気下で行うことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法。

【請求項 4】

キレート剤が窒素原子含有芳香環を含む縮合環キレート剤である請求項 1 ~ 3 に記載の3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法。

【請求項 5】

キレート剤がフェナントロリンである請求項 4 に記載の3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法。

【請求項 6】

キレート剤がエチレンジアミン四酢酸である請求項 1 ~ 3 に記載の3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法。

【請求項 7】

酸化防止剤がアスコルビン酸である請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【請求項 8】

4, 4' -ジアリルオキシジフェニルスルホンを、マイクロ波照射下に転位反応を行うことを特徴とする請求項 1 ~ 7 のいずれか 1 項に記載の3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法

【技術分野】

【0001】

本発明は、感熱記録材料の顕色剤またはポリマー添加剤として有用な3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法に関する。

【背景技術】

【0002】

3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンは、感熱記録材料の顕色剤またはポリマー添加剤として有用な物質であり、4, 4' -ジアリルオキシジフェニルスルホンをクライゼン転位反応により3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造する方法が提案されている。例えば4, 4' -ジアリルオキシジフェニルスルホンをトリクロロベンゼン溶媒中216～219℃で10時間反応させて、mp 139～144℃のものを収率93.3%で得ている（特許文献1）。また、4, 4' -ジアリルオキシジフェニルスルホンに含まれるアルカリ量を水酸化ナトリウム換算で50 ppm以下にし、N, N-ジメチルアニリン等のアミン類とヒドロキノンモノメチルエーテルを存在させて、パラフィン系溶媒中205～210℃で7時間反応し、精製後の収率74.1%、純度（液体クロマトグラフィ）97.1%を得ている（特許文献2）。

。

【特許文献1】特開昭60-169456

【特許文献2】特開2002-30064

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0003】

高収率で、混入する副生成物が少なく、また、望ましくは反応時間が短い、3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法の開発が求められている。

【課題を解決するための手段】

【0004】

本発明者らは、前記の課題を解決するために銳意検討した結果、意外にもキレート剤の存在下に、好ましくは実質的に酸素が存在しない雰囲気下で、酸化防止剤の共存下に、4, 4' -ジアリルオキシジフェニルスルホンの転位反応を行うことにより、3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを、高収率で、副生物も少なく製造し得ること、また上記反応をマイクロ波照射下に溶融状態で行うときには反応時間を著しく短縮しうると共に、高収率で副生物も少なく3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンを製造し得ることを見出した。

即ち、本発明は

(1) キレート剤の存在下で4, 4' -ジアリルオキシジフェニルスルホンの転位反応を行うことを特徴とする3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法、

(2) 転位反応を、キレート剤と酸化防止剤の存在下で行うことを特徴とする上記(1)に記載の3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法、

(3) 転位反応を、実質的に酸素が存在しない雰囲気下で行うことを特徴とする上記(1)または(2)に記載の3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法、

(4) キレート剤が窒素原子含有芳香環を含む縮合環キレート剤である上記(1)～(3)に記載の3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法、

(5) キレート剤がフェナントロリンである上記(4)に記載の3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法、

(6) キレート剤がエチレンジアミン四酢酸である上記(1)～(3)に記載の3, 3', 4', 4'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造法、

(7) 酸化防止剤がアスコルビン酸である上記(1)～(6)のいずれか一項に記載の3, 3', 4', 4'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、

(8) 4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを、マイクロ波照射下に転位反応を行うことを特徴とする上記(1)～(7)のいずれか1項に記載の3, 3', 4', 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法、

に関する。

【発明の効果】

【0005】

4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンから3, 3', 4', 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンへの転位反応を、反応時間が短く副生物を抑制でき、目的物を高収率で製造できるので、経済的に非常に有利である。

【発明を実施するための最良の形態】

【0006】

本発明の原料となる4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンは、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンとアリルクロリドやアリルブロミドを有機溶媒中、アルカリ金属水酸化物、アルカリ土類金属水酸化物などのアルカリの存在下に反応させることにより工業的に製造される。原料の4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン中に含有されるアルカリ成分は、本発明における転位反応の際に、3-アリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンや5-(3-アリル-4-ヒドロキシ)フェニルスルホニル-1-オキサ-2-メチルインダンなどの副生物の生成を促進する可能性がある。これらの副生物は除去が困難であり、感熱記録材料の顕色剤に使用した場合に地肌カブリ等の品質低下の原因となるために、4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン中に含有されるアルカリ量が、数10 ppm以下の4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを用いるのが好ましい。

【0007】

本発明においては、副反応や重合反応を抑制するために、反応を窒素、アルゴン等不活性ガスの雰囲気下で実質的に酸素のない状態で行うのが好ましい。

本発明で使用するキレート剤としては、窒素原子含有ヘテロ環キレート剤や脂肪族ポリアミノポリ酢酸等が挙げられる。窒素原子含有ヘテロ環としては、例えばピリジン環、縮合ピリジン環などが挙げられる。窒素原子含有ヘテロ環キレート剤としては、例えば、該ピリジン環または縮合ピリジン環を1～3、好ましくは2個含み、炭素数が8～18、好ましくは炭素数9～12からなる芳香族ヘテロ環化合物が好ましく、該化合物はヒドロキシ基、フェニル基などの置換基を有してもよい。例えば1, 10-フェナントロリン、4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリン、2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリンの如き1, 10-フェナントロリン類、8-キノリノール(オキシン)、2, 2'-ビキノリン、2, 2'-ビピリジル、2, 2', 2"-テルピリジン、1, 8-ナフチリジン類等があげられる。脂肪族ポリアミノポリ酢酸としては炭素数2～5、好ましくは炭素数2～3の脂肪族炭化水素に2～3個、好ましくは2個のアミノ基を有し、該アミノ基の水素がすべて酢酸により置換されている化合物、例えば、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)、プロピレンジアミンテトラ酢酸(PDT)などが挙げられる。好ましい窒素原子含有ヘテロ環キレート剤としては1, 10-フェナントロリン類が挙げられ、1, 10-フェナントロリンが最も好ましい。脂肪族ポリアミノポリ酢酸としてはEDTAが好ましい。キレート剤の添加量は4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに対して1質量% (以下特に断らない限り質量%) 以下で充分であり、通常0.01%～0.5%程度である。

【0008】

本発明において、キレート剤と共に、酸化防止剤を共存させると副生成物の生成がより抑制されて好ましい。酸化防止剤としては例えばアスコルビン酸、トコフェロール類、メ

トキシハイドロキノン、ブチルハイドロキノンなどが挙げられ、アスコルビン酸がより好ましい。

酸化防止剤の添加量は4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンに対して1質量%（以下特に断らない限り質量%）以下で充分であり、通常0.01%～0.5%程度である。キレート剤と酸化防止剤の組み合わせとしては、1, 10-フェナントロリン類またはEDTAとアスコルビン酸の併用が好ましい。

【0009】

本発明において、転位反応は、無溶媒または溶媒の存在下のいずれでもおこなうことができる。また、該転位反応は4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを一度に反応器に仕込み反応させる回分式、反応器に4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを所定反応条件下に、連続的または小分割して供給し、順次反応させる半回分式、反応器に4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを連続的に供給して連続的に反応させると共に、反応生成物を連続的に排出させる連続式でも実施できる。転位反応は通常150～350℃、好ましくは180℃～300℃程度で行うことが出来る。溶媒を用いる場合は、不活性で高沸点の溶媒が好ましい。例えばN, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリジノン、ジメチルスルホキシドのような極性溶媒、o-ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼンのようなクロロベンゼン類、高沸点の脂肪族炭化水素を用いることができる。溶媒を用いる場合、通常原料の4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを溶媒に溶解または分散して使用する。この場合の反応温度は通常190～220℃程度である。また場合により原料を湿らせる程度で少量を使用してもよい。例えばマイクロ波により溶融状態で反応を行うときは無溶媒若しくは原料を湿らせる程度の少量溶媒で反応を行うのが好ましい。本発明においてはマイクロ波により溶融状態で反応を行うと副生成物の生成を少なく押さえたまま、反応時間を著しく短縮できるので好ましい。

【0010】

本発明に用いられるマイクロ波は、300MHz～30GHzの周波数を有する電磁波であり、工業用マイクロ波照射機は2,450MHzが使用されているので、通常はそれを使用すればよい。照射時間は仕込量、マイクロ波照射装置のワット数などによって異なるが、100～10kWで通常1～60分である。反応温度は150～350℃、好ましくは230～300℃、より好ましくは240～280℃の範囲で電磁波のオン-オフ(on-off)等により制御する。本発明に用いられるマイクロ波照射実験装置は、例えば四国計測工業（株）、ミクロ電子（株）、マイルストーン社、CEM社等によって製作・販売されている。

マイクロ波を照射して転位反応をおこなう場合、原料を予め溶融状態または溶媒中に溶解状態とし、その状態でマイクロ波を照射して転位反応をおこなうのが好ましい。原料を予め溶融状態にするには原料にマイクロ波を照射して溶融状態としてもよいし、または従来の電熱ヒーターまたは熱媒体を用いる加熱方法により溶融状態としてもよい。

【0011】

反応生成物は液体クロマトグラフィで確認することができる。反応終了後、得られた3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの組成は90%以上である。これをアルカリ水溶液に溶解した後、酸析するか、または有機溶媒中に加熱溶解後、冷却して結晶を析出させ、濾過により単離するか、または酸析と有機溶媒からの再結晶の両者を組み合わせる等の方法により精製することができる。このようにして得られた精3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの純度は、通常97%以上（液体クロマトグラフィにおける面積%）であり、収率は80%以上である。

【実施例1】

【0012】

温度センサー、マグネットック攪拌子を備えた石英フラスコに、4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホン10.00gと1, 10-フェナントロリン10mgを仕込み、窒素置換した。窒素流入下で2,450MHzのマイクロ波を100Wで照射して、160

℃で熔融後、280℃に昇温し照射のオン-オフ（on-off）により反応温度を280℃に保持して5分間反応した。得られた反応生成物の液体クロマトグラフィ分析値（液体クロマトグラフィにおける面積%：以下同じ）は、3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下、ジ転位体と略す）90.5%、3 -アリル-4 -ヒドロキシ-4' -アリルオキシジフェニルスルホン（以下、モノ転位体と略す）1.5%、5 -（3 -アリル-4 -ヒドロキシ）フェニルスルホニル1 -オキサ-2 -メチルインダン（以下、インダン体と略す）1.5%、3 -アリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホン（以下、モノアリル体と略す）1.5%、不明成分0.8%、2量体1.6%であった。この反応生成物を10質量%水酸化ナトリウム水溶液に溶解後、少量の活性炭を加えて加熱攪拌して脱色処理した。次いで活性炭を濾別し、得られた濾液に20%硫酸を加えて中和し、結晶を析出させた。精製3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンは8.45g（收率84.5質量%：以下同じ）であった。液体クロマトグラフィ分析によるジ転位体含量は、97.0%であった。

【実施例2】

【0013】

温度センサー、マグネチック攪拌子を備えた石英フラスコに、4, 4' -ジアリルオキシジフェニルスルホン10.00gと1, 10 -フェナントロリン5mgとアスコルビン酸5mgを仕込み、窒素置換した。窒素流入下で電気ヒーターにより加熱して、160℃で熔融後、2,450MHzのマイクロ波を100Wで照射して260℃に昇温し、照射のオン-オフ（on-off）により反応温度を260℃に保持して16分間反応した。得られた反応生成物の液体クロマトグラフィ分析値は、ジ転位体93.6%、モノ転位体1.3%、インダン体1.2%、モノアリル体0.3%、不明成分0.6%、2量体1.2%であった。この反応生成物を実施例1と同様な方法により精製して、精製3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンは8.70g（收率87.0%）。液体クロマトグラフィ分析値は、ジ転位体97.5%であった。

【実施例3】

【0014】

温度センサー、マグネチック攪拌子を備えた石英フラスコに、4, 4' -ジアリルオキシジフェニルスルホン10.00gとEDTA5mgとアスコルビン酸5mgを仕込み、窒素置換した。窒素流入下で2,450MHzのマイクロ波を100Wで照射し、260℃に昇温し、照射のオン-オフ（on-off）により反応温度を260℃に保持して16分反応した。得られた反応生成物の液体クロマトグラフィ分析値は、ジ転位体91.8%、モノ転位体1.1%、インダン体1.2%、モノアリル体0.4%、不明成分0.8%、2量体1.9%であった。この反応生成物を実施例1と同様な方法により精製して、精製3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンは8.50g（收率85.0%）。液体クロマトグラフィ分析値は、ジ転位体97.2%であった。

【実施例4】

【0015】

温度センサー、攪拌機、コンデンサーを備えた100mlフラスコに、トリクロルベンゼン20g、4, 4' -ジアリルオキシジフェニルスルホン10.00g、o-フェナントロリン10mgとアスコルビン酸10mgを仕込み、窒素置換した。窒素流入下でオイルバスにより加熱して、210℃で7時間反応した。得られた反応生成物の液体クロマトグラフィ分析値は、ジ転位体95.3%、モノ転位体2.2%、インダン体0.7%、モノアリル体0.1%、不明成分0.1%、2量体0.5%であった。反応生成物のトリクロルベンゼン溶液を、加熱下で10重量%水酸化ナトリウム水溶液により抽出した。抽出液に少量の活性炭を加えて攪拌して脱色処理し、活性炭を濾別した濾液に20%硫酸を加えて中和、結晶析出させた。精製3, 3' -ジアリル-4, 4' -ジヒドロキシジフェニルスルホンは8.80g（收率88.0%）。液体クロマトグラフィ分析値は、ジ転位体97.0%であった。

特願 2003-306348

ページ： 5/E

出証特 2004-3017575

【書類名】要約書

【要約】

【課題】反応時間が短く、収率が良好な、感熱記録材料の顕色剤として有用な3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法を提供する。

【解決手段】4, 4'-ジアリルオキシジフェニルスルホンを、キレート剤の存在下、好ましくは酸化防止剤の共存下に実質的に酸素の存在しない状態で150℃～350℃で、更に好ましくはマイクロ波照射下に転位反応を行うことを特徴とする3, 3'-ジアリル-4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンの製造方法。

特願 2003-306348

出願人履歴情報

識別番号 [390036881]

1. 変更年月日 2000年12月 5日

[変更理由] 住所変更

住所 東京都中央区日本橋本町3丁目8番5号
氏名 三光化学工業株式会社

特願 2003-306348

出願人履歴情報

識別番号 [597033823]

1. 変更年月日 1997年 3月11日

[変更理由] 新規登録

住所 兵庫県川西市鳶台2-10-13
氏名 柳田 祥三